

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-218349

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月25日

C 07 C 323/52

C 09 K 3/00

3/18

C 14 C 9/00

112 A

102

103

8217-4H

9049-4H

8318-4H

8318-4H

7141-4F

審査請求 有 請求項の数 10 (全 14 頁)

⑮ 発明の名称 フッ素化アクリルテロマーならびに種々の基体の防水および防油処理におけるそれらの適用

⑯ 特 願 平2-298766

⑰ 出 願 平2(1990)11月2日

優先権主張 ⑱ 1989年11月2日 ⑲ フランス(FR) ⑳ 89 14349

㉑ 発 明 者 クリスチヤン・ボナル フランス国、69003・リヨン、リュ・ドウ・モンブリナン、17

㉒ 出 願 人 ア ト ケ ム フランス国、92800・ビュトー、クール・ミシュレー、4・エ・8、ラ・デフアンス・10

㉓ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外4名

明 細 書

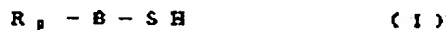
1. 発明の名称

フッ素化アクリルテロマーならびに種々の基体の防水および防油処理におけるそれらの適用

2. 特許請求の範囲

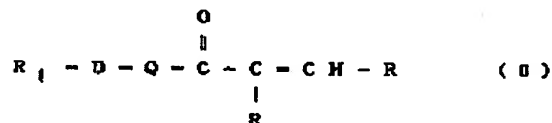
(1) テロマー化された形で下記 (a)～(c) を含むことを特徴とするフッ素化アクリルテロマー。

(a) 一般式：



〔式中、 R_p は炭素数 1～20 の直鎖または分枝パーフルオロアルキル基を表わし、 B は炭素数 1～4 のアルキレン基を表わす。〕の 1 個以上のフッ素化チオールが 1～10 重量％；

(b) 一般式：



〔式中、 R_1 は炭素数 1～20 の直鎖または分枝パーフルオロアルキル基を表わし、 Q は酸素またはイオウ原子を表わし、 D は 1 個の炭素原子によって Q に結合し、1 個以上の酸素、イオウおよび／または窒素原子を有し得る 1 個の環を表わし、 R は、一方が水素原子を表わし、他方が水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を表わす。〕の 1 個以上のポリフッ素化モノマーが 10～70 重量％；および

(1) (b) で定義したもの以外の型の 1 個以上のモノマーが 1～15 重量％。

(2) 式 (I) のフッ素化チオール含有量が 10～30 重量％であることを特徴とする請求項 1 に記載のテロマー。

(3) 式(II)のポリフッ素化モノマー含有量が10~50重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載のテロマー。

(4) 式(II)以外のモノマー含有量が25~50重量%であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載のテロマー。

(5) パーフルオロアルキル基 R_1 および R_2 が、同一でも異なってもよく、4~16個の炭素原子を含むことを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載のテロマー。

(6) Bが直鎖アルキレン基、好ましくはエチレンまたはテトラメチレン基であることを特徴とする請求項1~5のいずれか一項に記載のテロマー。

(7) Qが炭素原子であり、Dが炭素数1~20の直鎖アルキレン基、好ましくはエチレンまたはテトラメチレン基であることを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載のテロマー。

- 3 -

であり、とりわけ、仕上げおよびケアとして次の特性：柔軟性、外観の良さおよび手触りの良さを有しなければならない皮革の保護に使用できる新物質に関する。

特に皮革に適する物質として提案されているのは、水に可溶または分散できるものであり、例えば次のものが挙げられる。

*フッ素化カルボン酸のクロム錯体（米国特許第 2,934,430号、同第 3,531,113号、同第 3,917,576号および 3,574,513号）：これは、効果的に良好な特性を与えるが、強い緑色を呈し、この色が被処理物を適用する基体に付着するので、用途が限定されるという欠点を有する。

*フッ素化カルボン酸（米国特許第 3,312,417号）およびポリフルオロアルキルチオジカルボン酸（米国特許第 3,471,614号）；

オフランス特許第 2,579,211号に記載されている

- 5 -

(1) モノマー(c)またはモノマー(c)の少なくとも1種が炭素数1~18、好ましくは少なくとも6の直鎖、分枝または環式のアルキルアクリレートまたはフルキルメタクリレートであることを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載のテロマー。

(8) 異種の基体、特に皮革の防水および防水における請求項1~8のいずれか一項に記載のテロマーの適用。

(14) 請求項1~8のいずれか一項に記載のテロマーによって処理された材料または物品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、織物、パイルカーペット、ウォールカバリング、木材、塗面素材、金属およびプラスチック材料などの基体の防水および防油処理に使用されるフッ素化物質の分野に関するものであり、特に、非ハロゲン化合物であってもよい溶媒に可溶

- 4 -

ようなアクリルコポリマー；しかし、該物質を水性媒体中で使用するには、かなり長い乾燥時間を必要とし、更に、皮革および支持体のなかには、水によって害を受けるものもある。

フッ素化アクリレートポリマーまたはコポリマーも提案されている（米国特許第 3,524,144号）が、これらの物質をその用途のために塩素化溶媒中で合成または希釈すると、環境に対して危険である。

パーフルオロ基およびウレタン基を含む組成物も知られている（例えば、米国特許第 3,468,924号、同第 3,543,915号、同第 3,528,847号、同第 3,311,131号、同第 3,311,151号、同第 4,421,178号、フランス特許第 2,042,844号、西ドイツ特許第 1,620,865号、カナダ特許第 1,471,225号、欧州特許第 143,752号、スイス特許第 529,813号および同第 512,624号参照）。し

- 6 -

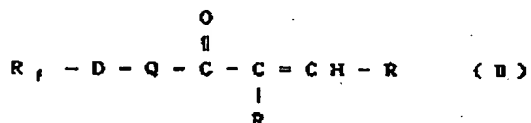
かし、強固ながら、これらの物質は、次のいずれかの欠点を有する。

- 塩素化樹脂を含む；
- 製造が難しい合成中間体を必要とする；
- 付与される耐汚れ特性が比較的劣ったままである；
- 更に、有機溶媒中での溶解度が小さいので、水性エマルジョンとして提供される。

フッ素化チオールおよびエチレン性化合物から得られるフッ素化テロマーが、米国特許第 4,464,484 号、同第 4,517,416 号およびフランス特許第 2,116,122 号において、表面活性剤として提案されている。これらの物質は、一般に水に可溶であり、耐水性および耐油性のどちらの特性も付与しない。

そこで、本出願人は、アルカンに可溶であり、皮革処理に特に適した新しいテロマーを発見出し

— 7 —



〔式中、 R_1 は炭素数 2~20 の直鎖または分枝パーフルオロアルキル基を表わし、Q は酸素またはイオウ原子を表わし、D は 1 個の炭素原子によって Q に結合し、1 個以上の炭素、イオウおよび／または窒素原子を有し得る 2 個の鎖を表わし、R は、一方が水素原子を表わし、他方が水素原子または炭素数 1~4 のアルキル基を表わす。〕の 1 個以上のポリフッ素化モノマーが 10~70 重量%、好ましくは 30~50 重量%；および

〔c〕〔b〕で定義したもの以外の型の 1 個以上のモノマーが 1~65 重量%、好ましくは 25~50 重量%。

パーフルオロアルキル基 R_1 および R は同一でも異なってもよく、好ましくは、4~16 個

— 9 —

の炭素原子を含む。炭素原子は、皮革に対し、色、外観、手触りおよび取扱いに影響を及ぼすことなく、また、光沢が衰えることなく顕著な耐水性および耐油性を付与し、環境に対して目立った危険も全く与えない。

本発明に係る物質は、テロマー化された形で下記 (a)~(c) を含むテロマーである。

(a) 一般式：



〔式中、 R_p は炭素数 2~20 の直鎖または分枝パーフルオロアルキル基を表わし、B は炭素数 1~4 のアルキレン基を表わす。〕の 1 個以上のフッ素化チオールが 2~40 重量%、好ましくは 10~30 重量%；

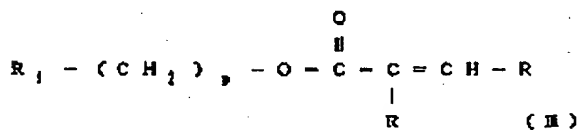
(b) 一般式：

— 8 —

の炭素原子を含む。

式 (I) のフッ素化チオールの中では、B が直鎖アルキレン基、特にエチレンまたはテトラメチレン基のものが好ましい。これらのチオールは、公知の方法、例えばフランス特許第 2,601,468 号に記載された方法によって合成できる。

式 (II) の好ましいポリフッ素化モノマーは、式：

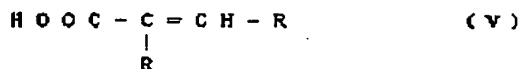


〔式中、 R_1 および R は上記で定義したとおりであり、p は 1~20 の整数、好ましくは 2 または 4 を表わす。〕に対応するものである。これらのモノマーは、公知の方法によって合成でき、例えば、



— 10 —

の対応するアルコールを、縮酸またはD-トルエンスルホン酸などの酸触媒の存在下で、式：



のアルケンモノカルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸およびクロトン酸などによってエステル化することにより合成できる。式(V)のアルケンモノカルボン酸の代わりに、そのエステル、縮水物またはハロゲン化物を使用することもできる。経済的および実面的理由から、式(III)の換々の基 R_1 を有するモノマー混合物を使用すると有益であることがわかっている。

式(II)のポリフッ素化モノマーの他の例として挙げられるのは、式(V)の酸と以下の式で表されるアルコール及びチオールとのエステルである。

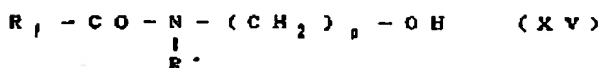
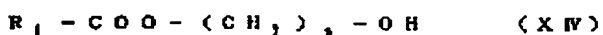
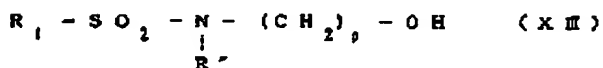
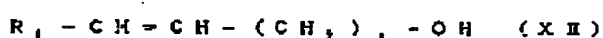
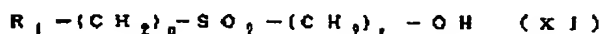
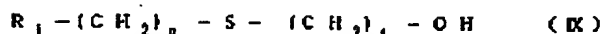
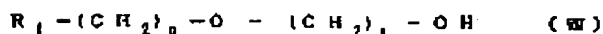
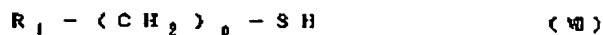
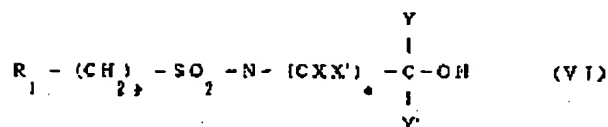
- 11 -

(式中、 R_1 および p は上記で定義したとおりであり、 R' は、水素原子または炭素数 1~10 のアルキル基(好ましくは、メチル)を表わし、 R'' は水素原子または炭素数 1~4 のアルキル基を表わし、 q は 1~4 の整数(好ましくは、1 または 2)、 r は 1~20 (好ましくは 1~4) の整数であり、 X 、 X' 、 Y および Y' は同一でも異なってもよく、各々、水素原子または炭素数 1~4 のアルキル基を表わす。)

本発明で利用できる好ましいモノマー(c)は、特に、炭素数 1~10、好ましくは少なくとも 6 の直鎖、分枝または環式アルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートである。

また、本発明の範囲内で利用できる他のモノマー(c)としては、次のものが挙げられる。

— ハロゲン化されていても、されていなくてもよい低級オレフィン性炭化水素、例えば、エチレ



- 12 -

ン、プロピレン、イソブテン、3-クロロ-1-イソブテン、ブタジエン、イソブレン、クロロブタジエン、ジクロロブタジエン、フルオロブタジエン、ジフルオロブタジエン、2,3-ジメチルヘキサー-1,5-ジエンおよびジイソブチレン；

— ハロゲン化ビニル、ハロゲン化アリルまたはハロゲン化ビニリデン、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化アリルまたは塩化メタリル；

— ステレンおよびその誘導体、例えば、ビニルトルエン、α-メチルステレン、α-シアノメチルステレン、ジビニルベンゼン、またはN-ビニルカルバゾール；

— ビニルエステル、例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、「*vinyl ester*」として工業的に知られている酸のビニルエステル、ビニルイソブチレート、ビニルセネシオネート、ビ

- 13 -

- 14 -

エルサクシネート、ビニルインデカノエート、ビニルステアレートまたはジビニルカーボネート；
— アリルエステル、例えば、アリルアセテートおよびアリルヘプタノエート；

— ハロゲン化されていても、されていなくてもよいアルキルビニルエーテルまたはアルキルアリルエーテル、例えば、セチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、1-エチルヘキシルビニルエーテル、3-クロロエチルビニルエーテルまたはテトラアリロキシエタン；

— ビニルアルキルケトン、例えばビニルメチルケトン；

— アクリル酸、メタクリル酸、α-クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸およびセネシオン酸など

— 15 —

トリメトキシシラン、2-ヒドロキシー-3-クロロプロピルアクリレートおよび2-ヒドロキシー-3-クロロプロピルメタクリレート；

— アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-クロロアクリロニトリル、1-シアノエチルアクリレート、1-シアノエチルメタクリレート、メチレンジルタロニトリル、シアン化ビニリデン、アルキルシアノアクリレート（例えば、イソプロピルシアノアクリレート）、トリアクリロイルヘキサヒドロ-ε-トリアジン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、およびN-ビニル-2-ピリドン。

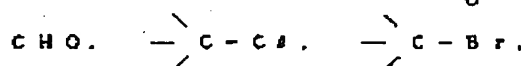
少なくとも1個のエチレン結合および少なくとも1個の反応性基（すなわち、別のモノマー、別の化合物または基体そのものと反応して架橋を作ることのできる基）を有する化合物もモノマー(c)

— 17 —

の不飽和酸、並びにそれらの無水物およびエステル、例えば、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、1-イソシアナトエチルアクリレート、1-イソシアナトエチルメタクリレート、ジメチルマレエート、エチルクロトネート、メチル水素マレエート、フチル水素イタコネート、グリコールジアクリレート、グリコールジメタクリレート、ポリアルキレングリコールジアクリレートまたはポリアルキレングリコールジメタクリレート（例えば、エチレングリコールジメタクリレートまたはトリエチレングリコールジメタクリレート）、ジクロロホスファートアルキルアクリレートまたはジクロロホスファートアルキルメタクリレート（例えば、ジクロロホスファートエチルメタクリレート）、ビス-（メタクリロイルオキシエチル）ホスホスフェート、メタクリロイルオキシプロピル

— 18 —

として使用することができる。これらの反応性基はよく知られており、OH、NH₂、NH-アルキル、COOMe（Me：アルカリ金属またはアルカリ土類金属）、SO₃H、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$ 、



$-\text{NH} - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2$ などの活性基または官能基である。この種のモノマーとしては、ヒドロキシアルキルアクリレートおよびヒドロキシアルキルメタクリレート（例えばエチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノメタクリレート）；ポリアルキレングリコールのアクリレートおよびメタクリレート；アリルアルコール、アリルグリコレート、イソブチンジオール、アリロキシエタノール、o-アリルフェノール、ジビニルカルビノール、グリセロールα-ア

— 18 —

リルエーテル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレアミド、マレイミド、N-(シアノエチル)-アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトン-アクリルアミド、N-(ヒドロキシメチル)-アクリルアミド、N-(ヒドロキシメチル)-メタクリルアミド、N-(アルコキシメチル)-アクリルアミド、N-(アルコキシメチル)-メタクリルアミド、メチル 2-アクリルアミド-2-メトキシアセテート、グリオキサルビスアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム；ビニルスルホン酸、スチレン-p-スルホン酸、およびそれらのアルカリ金属塩；3-アミノクロトニトリル、モノアシルアミン、ビニルピリジン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリセロールエーテル、アクロレイン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、また

- 19 -

N-メチロールメタクリルアミド、イソブトキシメチルアクリルアミド、イソブトキシメチルメタクリルアミド、メチル 2-アクリルアミド-2-メトキシアセテート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-γ-ブチルアミノエチルメタクリレート。

本発明に係る物質は、焙煉の存在下または不存在下、テロメリゼーションによりそれ自体公知の方法で製造される。(a)で定義したチオールがテロゲンの役目を果たし、(b)および(c)で定義したエチレン性化合物がタクソゲンの役目を果たす。

一般に、テロメリゼーション反応は公知であり、例えば以下の文献に記載されている。

— "Monomeric Acrylic Esters" by H. RIODER, Reinhold Publishing Corp. (1945), pages 149 to 151;

- 21 -

はN-γ-ブチルアミノエチルメタクリレートが挙げられる。

上述したモノマー(c)の中で好ましいのは次のものである：ビニルアセテート、「veratril」酸のビニルエステル、イソブチルビニルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、エチレングリコールモノアクリレート、エチレングリコールモノメタクリレート、プロピレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトン-アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、

- 20 -

— G. HOLT "L'industrie chimique" - No 570 - January 1965 - pages 1 to 6 ;

— B. B. FOX and D. E. FIELD, U. S. Naval Research Laboratory Washington, NRL Report 5139 - 18 Nov. 1958 ;

— M. S. KRAUSE and C. F. FOCUS - Inst. Org. Chem. 13, 1948, pages 97 to 100 ;

— C. H. STARKS, "Free Radical Telomerization", Academic Press 1971 ;

— B. BOUDEVIN and Y. PIETRASANTA "Les acrylates et polyacrylates (théorie, synthèse et applications)" ("Fluorinated acrylates and polyacrylates, derivatives and applications") - IREC, 1968.

反応は、室温から反応混合物の沸点までの温度で、連続的、不連続的または徐々に行うことができ、好ましくは、50-90℃で行う。試薬の全濃度

- 22 -

は 5~100 重量%の間で変えることができる。

テロメリゼーションは、ケトン溶媒（例えば、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトン）、アルコール（例えば、イソプロパノール）、エステル（例えば、酢酸エチルまたは酢酸ブチル）、エーテル（例えば、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサン）、脂肪族または芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素（例えば、パークロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンまたはトリクロロトリフルオロエタン）、ジメチルホルムアミドまたはN-メチル-2-ピロリドン中で行うことができる。これらの溶媒は1種のみ、あるいは混合物にして使用することができる。

テロメリゼーションは開始剤の存在下で行われ、開始剤の使用量は、用いるテロゲンおよびタクソ

— 23 —

主として皮革である。他の種々の材料、例えば、紙：セルロースまたは再生セルロースをベースとした繊維または不織物；綿、セルロースアセテート、ワール、絹、ポリアミド繊維、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリウレタンまたはポリアクリロニトリルなどの天然繊維、人工繊維または合成繊維；プラスチック材料；ガラス；木材；金属；磁器；石造物；および着色表面も挙げられる。

皮革の場合は、本発明に係るテロマー溶液を、喚起またはブラシを使用した塗布などのよく知られた方法に従って、主に、アルコール媒液、脂肪族炭化水素媒液または脂肪族炭化水素とアルコールとの混合物中で適用する。

本発明に係るテロマーで処理した支持体は、室温または支持体の種類によって 150℃まで変わりうる高温下で簡単に乾燥すると、良好な疎油性および疎水性を示す。皮革は、優先的に、室温ま

— 25 —

ジンの全重量に対して 1~4%である。使用できる開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化スクシニルおよび1-ブチルパービバレートなどの過酸化物、または2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、4,4'-アゾビス(1-シアノベンタン酸)およびアゾジカーボンアミドなどのアゾ化合物が挙げられる。また、紫外線放射およびベンゾフェノン、2-メチルアントラキノンまたは2-クロロチオキサントンなどの光開始剤の存在下で反応を行うこともできる。

直切ならば、得られたテロマー溶液をテロメリゼーション溶媒で希釈するか、または、相互混和性があるならば別の溶媒または溶媒混合物で希釈してもよい。所望ならば、溶媒除去によりテロマーを単離することもできる。

本発明に係る物質によって疎油性および疎水性を与え得るものとして挙げることもできる基体は、

— 24 —

たは約10℃までの中位の温度で乾燥される。

特定の効果またはより良好な定着を得るために、ある種の支持体に対しては、本発明に係るテロマーをある種のアジュバント、ポリマー、熱縮合性物質、繊維、抗紫外線剤、殺菌剤、防霉防止剤などと結合すると有益であることもある。

適用すべきテロマーの量は、処理すべき支持体の性質およびテロマーのフッ素含量によって変化する。皮革については、一般に 0.2~1 g/m²、好ましくは 0.5~2.5 g/m²である。こうして処理すると、クロム塩または植物タンニンでなめされたあらゆる種類の皮革は良好な疎水性および疎油性を有する。

本発明に従って処理した基体の性能評価のために、次の試験を使用した。

疎水性 (R.W.) 測定試験

この試験は、基体上に置かれた一滴の水が浸透

— 26 —

するのに要する時間を測定することから成る。浸透時間が2時間より長いと、この耐性は優れていると判定する。

耐油性 (R O) 測定試験

この試験は、基体上に置かれた一滴のワセリン油が浸透するのに要する時間を測定することから成る。浸透時間が2時間より長いと、この耐性は優れていると判定する。この試験は、1時間後に放置に停止する。というのは、この時間経過が耐油性の最大値を示すと考えられるからである。

疎水性 (H) 測定試験

支持体のいくつかに対しては、1から11まで番号を付けた、下記重量比の水/イソプロパノール混合物から成る試験溶液を使用して、疎水効果を測定した。

- 27 -

することにより行う。

処理済支持体の油 (O R) および水 (S T) に関する反応性は、A A T C C 基準 111-1975 (疎油性: 炭化水素耐性試験) および A A T C C 基準 11-1975 (疎水性: 噴霧試験) に従って測定した。皮革に対する疎水性 (噴霧試験) は、次の方法で測定した: 全ての水を皮革の表面上に塗いた後、該表面を水平に置いて一枚の吸取紙でおおい、置き1秒の金属ローラーを前後に動かすことにより全体に圧力をかける。そして、皮革を濡らす水によって形成されたスポットの隠蔽として、A A T C C 基準 11-1975 の評価表に示された値に従って評価を行う。一方、織物に関しては、販賣にその基準に従って測定を行った。

以下の実施例により本発明を説明するが、特に断わらない限り、「部」および「%」は「重量部」および「重量%」であり、本発明は以下の実施例

- 29 -

試験溶液	水	イソプロパノール
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50
6	40	60
7	30	70
8	20	80
9	10	90
10	0	100

この試験は、処理済の基体上にこれらの混合物を何滴か置き、得られる効果を見ることから成る。評価は、30秒接触した後に基体を浸透しなかったまたは濡らさなかった溶液で、イソプロパノールの割合の最も高い溶液に対応する番号をその値と

- 28 -

によって限定されるものではない。

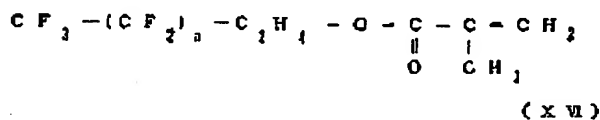
実施例 1

a) 製造

n-ヘプタン 41.25部、酢酸エチル 11.3部、チオール $C_{18}H_{35}SH$ 2.5部および下記組成:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{部} & 1 & 2 & 3 & 11 & 13 & 15 \\ \text{部} & 1 & 50 & 25 & 12 & 3 & 2 \end{array}$$

を有する一般式:



のポリフッ素化モノマーの混合物 5.4部、次いで、工業的純度のステアリルメタクリレート (約98%の C_{18} エステルと2%の C_{16} エステルを含む混合物) 10.3部、エチレングリコールモノメタクリレート 1.31部およびグリシジルメタクリレートの

- 30 -

0.15部を、容量が 500ml 程度の、攪拌器、温度計、還流コンデンサー、滴下漏斗、窒素入口および加熱装置をえた反応器に充填する。

無水窒素雰囲気によって反応器から空気を追い出して溶液を還流(11℃)し、過酸化ラウロイル 0.2 部および 1-ブチルパービバレート 0.05 部を加え、n-ヘプタン 13.15 部、酢酸エチル 4.5 部、チオール C₁₈F₁₇C₂H₄SH 1.5 部、上記のポリフッ素化モノマー混合物 18.75 部、工業的純度のステアシルメタクリレート 3.16 部、エチレングリコールメタクリレート 4.1 部およびグリシジルメタクリレート 2.15 部の溶液を 1 時間にわたって滴下する。

次いで、この混合物を還流温度で 1 時間保持し、その間、10 分毎に 0.05 部の 1-ブチルパービバレートを加え、14 分毎に 0.1 部の過酸化ラウロイルを加える。6 時間経過後、クロマトグラフィー

- 31 -

特 徴	クロムでなめした子牛皮革	
	処 理 済	未 処 理
耐水性 (RW)	2 時間 10 分	1 秒未満
耐油性 (RO)	8 時間以上	1 秒未満

本発明に係るチロマーの新しい溶液を、溶液 (S1) 4 部を n-ヘプタンで 100 部に希釈することにより調製する。この新しい溶液を、植物でなめした子牛皮革に 100g/ml の量で噴霧することにより塗布し、室温で 1 時間乾燥した後、得られた性能を試験する。その結果を、同様の未処理皮革と比較して次の表に示す。

- 33 -

分析 (VPC) により、チオールおよびモノマーの全てが消費していることがわかる。

室温まで冷却後、本発明に係るチロマーの透明な黄色溶液が得られる。この溶液を 120℃で 2 時間乾燥することにより、不揮発性物質の割合を測定し、次いで、n-ヘプタンと酢酸エチルの 15/15 混合物を加えてその割合を 25% に調整すると、フッ素の割合が 9.5% である淡黄色の透明溶液 (S1) が得られる。

b) 適用

この溶液 (S1) 2 部を n-ヘプタンとイソプロパノールの 85/15 混合物で 100 部に希釈する。次いで、こうして得られた新しい溶液を、クロムでなめした子牛皮革に 200g/ml の量で噴霧することにより塗布し、室温で 1 時間乾燥した後、得られた性能を試験する。その結果を、同様の未処理皮革と比較して次の表に示す。

- 32 -

特 徴	植物でなめした子牛皮革	
	処 理 済	未 処 理
耐水性 (ST)	100	0
耐油性 (OR)	4	0
耐水性 (H)	4	0
測定試験		

実施例 2

a) 製造

実施例 1 と同様の方法であるが、エチレングリコールモノメタクリレートを加えないで行う。25% まで希釈すると、本発明に係るチロマーの溶液 (S2) が得られる。この溶液は 18.5% のフッ素を含む。

b) 適用

この溶液 (S2) 4 部を n-ヘプタンで 100 部に希釈し、次いで、その希釈溶液 (S21) をポリエ

- 34 -

ステル化合物 (PE) およびポリアミド化合物 (PA) に対して各々10%および65%の割合でサイジングすることにより適用する。次いでその織物を室温で乾燥し、その処置済織物をNF基準101-116 61に従って洗浄前ならびに1回および3回の洗浄後に未処置織物と比較して試験する。得られた結果を次の表に示す。

疎水性 (S T)						
織 物	洗 淨 1 回		洗 淨 1 回		洗 淨 3 回	
	P E	P A	P E	P A	P E	P A
未 処 理	0	0	0	0	0	0
処 理 済	100	100	100	90	10	99

同じ希釈溶液 (S2d) を、200g/m²の量で噴霧することによりクロムでなめした子牛皮革に適用し、室温で1時間乾燥した後、得られた性能を

— 35 —

CF₃ - (CF₂)_n - C₂H₅ - SH (XW) のチオール混合物 6部、実施例1と同様のポリフッ素化モノマー混合物 5.6部、工業的純度のステアarylメタクリレート 10.4部、N-ビニル-2-ピロリドン 1.5部およびグリシジルメタクリレート 0.15部を順次、実施例1と同一の反応器に充填する。

無水窒素雰囲気によって反応器から空気を追い出して溶液温度を85℃にし、過酸化ラウロイル 0.2部および1-ブチルパービバレート 0.05部を加え、次いで、n-ヘプタン 13.1部、酢酸ブチル 1.6部、同様のチオール CF₃ - (CF₂)_n - C₂H₅ - SH 混合物 17.6部、実施例1と同様のポリフッ素化モノマー混合物 16.15部、工業的純度のステアarylメタクリレート 1.16部、N-ビニル-2-ピロリドン 0.1部およびグリシジルメタクリレート 2.15部の溶液を1時間にわたって滴下する。

— 37 —

未処置皮革の性能と比較する。その結果を次の表に示す。

特 徴	クロムでなめした子牛皮革	
	処 理 済	未処置
耐水性 (RW)	1時間以上	5秒未満
耐油性 (RO)	1時間以上	5秒未満
疎水性 (H)	10	0
耐油性 (OR)	4	0

実施例 3

a) 製 造 :

n-ヘプタン 11.3部、酢酸ブチル 13.9部、下記組成 :

m :	5	7	9	11	13	15
n :	50	24	12	4	2	1

を有する一般式 :

— 36 —

次いで、この混合物を15℃で1時間保持し、その間、10分毎に0.06部の1-ブチルパービバレートを加え、15分毎に0.1部の過酸化ラウロイルを加える。1時間経過後、クロマトグラフィー分析 (VPC) により、チオールおよびモノマーの全てが消費していることがわかる。室温まで冷却後、本発明に係るテロマーの黄色溶液が得られる。130℃で1時間乾燥することにより、不揮発性物質の割合を測定し、次いで、n-ヘプタンと酢酸ブチルの15/25混合物を加えてその割合を25%に調整すると、フッ素の割合が11.5%である琥珀色の透明溶液 (S3) が得られる。

b) 適 用 :

この溶液 (S3) 5部をn-ヘプタン/酢酸ブチル/イソプロパノールの15/15/15混合物で100部に希釈する。次いで、得られた新しい溶液を、クロムでなめした子牛皮革に200g/m²の量で噴霧

— 38 —

することにより塗布し、室温で 8 時間乾燥した後、性能を試験する。得られた結果を、同様の未処理皮革と比較して次の表に示す。

特 徴	クロムでなめした子牛皮革	
	処 理 済	未処理
耐水性 (RW)	1 時間 14 分	5 秒未満
耐油性 (RO)	14 分	5 秒未満
疎油性 (OR)	+	+
疎水性 (H)	+	+

実施例 4

a) 製 造 :

n-ヘプタン 13.4 部、酢酸エチル 10 部、アセトン 2 部、チオール $C_6F_{11}-C_2H_4-SH$ 1.8 部、下記組成 :

- 39 -

タクリレート 2.4 部およびグリシジルメタクリレート 1.4 部の溶液を 1 時間にわたって滴下する。

次いでこの混合物を室温で 1 時間保持し、その間、11 分毎に 0.04 部の α -ブチルパービバレートを加え、151 分毎に 0.1 部の AIBN を加える。6 時間経過後、クロマトグラフィー分析 (VPC) により、チオールおよびモノマーの全てが消滅していることがわかる。室温まで冷却後、本発明に係るチロマーの褐色溶液が得られる。120℃で 2 時間乾燥することにより、不揮発性物質の割合を測定し、次いで、n-ヘプタンと酢酸エチルの 15/75 混合物を加えてその割合を 15% に調整すると、フッ素の割合が 11% である黄土色の透明溶液 (S4) が得られる。

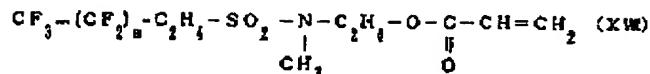
b) 適 用 :

この溶液 (S4) 4 部を n-ヘプタンとイソプロパノールの 85/15 混合物で 100 部に希釈する。次

- 41 -

m: 1 1 9 11 13 15
%: 51 21 12 3 1 1

を有する一般式 :



ポリフッ素化モノマー混合物 8 部、次いで、ノニルメタクリレート 0.5 部およびグリシジルメタクリレート 0.5 部を、実施例 1 と同一の反応器に充填する。

無水窒素雰囲気によって反応器から空気を追い出して溶液を遠隔 (55℃) し、2,2'-アゾーイソブチロニトリル (AIBN) 4.2 部および α -ブチルパービバレート 0.04 部を加え、次いで、n-ヘプタン 3 部、酢酸エチル 1.3 部、アセトン 5 部、チオール $C_6F_{11}-C_2H_4-SH$ 4.8 部、上記と同様のポリフッ素化モノマー混合物 14 部、ノニルメ

- 40 -

いで、こうして得られた新しい溶液を、クロムでなめした子牛皮革に 20 g/m² の量で噴霧することにより塗布し、室温で 8 時間乾燥した後、性能を試験する。得られた結果を、同様の未処理皮革と比較して次の表に示す。

特 徴	クロムでなめした子牛皮革	
	処 理 済	未処理
耐水性 (RW)	9 時間以上	5 秒未満
耐油性 (RO)	9 時間以上	5 秒未満
疎油性 (OR)	+	+
疎水性 (H)	+	+

実施例 5

a) 製 造 :

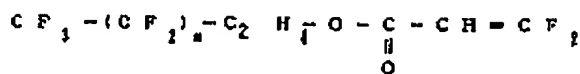
n-ヘプタン 14.4 部、酢酸エチル 13.4 部、メチルイソブチルケトン 14.4 部、チオール $C_6F_{11}-$

- 42 -

C_2H_4-SH 2、下記組成：

m:	5	7	9	11	13	15
%	53	21	12	3	2	1

を有する一般式：



(XIX)

ポリフッ素化モノマー混合物 3.1部、工業的純度のラウリルメタクリレート（約45%の C_{12} エステルおよび35%の C_{14} エステルを含む混合物）12.3部、グリシジルメタクリレート0.15部および酢酸ビニル1部を、実施例1と同一の反応器に充填する。

無水窒素蒸気によって反応器から空気を追い出して溶液を還流（77℃）し、過酸化ラウロイル 1.2部およびヒューチルパービバレート0.16部を加え、次いで、*n*-ヘプタン 6.1部、酢酸エチル

— 43 —

フッ素の割合が 3.5%である透明溶液（SS1）が得られる。

b) 適用：

この溶液（SS1）8部を*n*-ヘプタンとイソプロパノールの75/25混合物で100部に希釈する。次いで、こうして得られた希釈溶液を、クロムでなめした子牛皮革に200g/㎡の量で噴霧することにより適用し、室温で3時間乾燥した後、性能を試験する。得られた結果を、同様の未処理皮革と比較して次の表に示す。

特 徴	クロムでなめした子牛皮革	
	処 理 済	未処理
耐水性（RW）	60分	5秒未満
耐油性（RO）	10分	5秒未満

— 45 —

6.1部、メチルイソブチルケトン 6.1部、チオール $C_6F_{11}C_2H_4-SH$ 4部、上記と同様のポリフッ素化モノマー混合物 9.2部、工業的純度のラウリルメタクリレート12.5部、酢酸ビニル1部およびグリシジルメタクリレート1.25部の溶液を1時間にわたって滴下する。

次いで、この混合物を還流温度で1時間保持し、その間、30分毎に0.04部のヒューチルパービバレートを加え、150分毎に0.1部の過酸化ラウロイルを加える。6時間経過後、クロマトグラフィー分析（VPC）により、チオールおよびモノマーの全てが消費していることがわかる。室温まで冷却後、本発明に係るチオマーの真白な溶液が得られる。120℃で2時間乾燥することにより、不揮発性物質の割合を測定し、次いで、*n*-ヘプタン、酢酸エチルおよびメチルイソブチルケトンの等割合の混合物を加えてその割合を25%に調整すると、

— 44 —

実施例 6

a) 製 造：

n-ヘプタン58.1部、酢酸エチル19.4部、チオール $C_6F_{11}C_2H_4-SH$ 0.4部、実施例1と同様のポリフッ素化モノマー混合物1部、次いで、工業的純度のステアリルメタクリレート11.1部、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート0.5部およびグリシジルメタクリレート0.9部を、実施例1と同様の反応器に充填する。

無水窒素蒸気によって反応器から空気を追い出して溶液を還流（77℃）し、2,2'-アゾイソブチロニトリル（AIBN）0.3部を加え、次いで、*n*-ヘプタン19.3部、酢酸エチル 6.3部、チオール $C_6F_{11}C_2H_4-SH$ 0.4部、実施例1と同様のポリフッ素化モノマー混合物17.8部、工業的純度のステアリルメタクリレート 3.7部、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート

— 46 —

1.5部およびグリンジルメタクリレート 2.5部の溶液を1時間にわたって滴下する。

次いでこの混合物を還流温度で1時間保持し、その間、10分毎に0.15部のAIBNを加える。6時間経過後、クロマトグラフィー分析(VPC)により、チオールおよびモノマーの全てが消費していることがわかる。室温まで冷却後、本発明に係るテロマーの透明な黄色溶液が得られる。120℃で1時間乾燥することにより、不揮発性物質の割合を測定し、次いで、n-ヘプタンと酢酸エチルの15/15混合物を加えてその割合を15%に調整すると、フッ素の割合が1.5%である淡黄色の透明溶液(S4)が得られる。

b) 適用:

この溶液(S4)4部をn-ヘプタンとイソプロパノールの50/50混合物で100部に希釈する。次いで、その希釈溶液を、クロムでなめした子牛皮

- 47 -

次いで、スチレン1.6部を、実施例1と同一の反応器に充填する。

無水窒素雰囲気によって反応器から空気を追い出して溶流を還流(11℃)し、過酸化ラウロイル 0.2部およびヒープチルパービバレート0.05部を加え、次いで、n-ヘプタン 15.75部、酢酸エチル 4.6部、チオール $C_8F_{17}-C_2H_4-SH$ 7.5部、実施例1と同様のポリフッ素化モノマー混合物 16.75部、およびスチレン 4.9部の溶液を1時間にわたって滴下する。

次いでこの混合物を還流温度で1時間保持し、その間、10分毎に0.05部のヒープチルパービバレートを加え、150分毎に0.1部の過酸化ラウロイルを加える。6時間経過後、クロマトグラフィー分析(VPC)により、チオールおよびモノマーの全てが消費していることがわかる。

室温まで冷却後、本発明に係るテロマーの真白

- 49 -

革に 200g/㎡の量で噴霧することにより塗布し、室温で1時間乾燥した後、性能を試験する。得られた結果を、同様の未処理皮革と比較して次の表に示す。

特 徴	クロムでなめした子牛皮革	
	処 理 済	未 処 理
耐水性(RW)	9時間以上	5秒未満
耐油性(RO)	9時間以上	5秒未満
耐油性(OR)	9	0
耐水性(H)	9	0

実施例 7

a) 合成:

n-ヘプタン 11.25部、酢酸エチル 13.5部、チオール $C_8F_{17}-C_2H_4-SH$ 2.5部、実施例1と同様のポリフッ素化モノマー混合物 5.5部、

- 48 -

の溶液が得られる。120℃で1時間乾燥することにより、不揮発性物質の割合を測定し、次いで、n-ヘプタンと酢酸エチルの15/15混合物を加えてその割合を15%に調整すると、フッ素の割合が12.5%である透明溶液(S1)が得られる。

b) 適用:

この溶液(S1)3部をn-ヘプタン/酢酸エチル/イソプロパノールの50/25/15混合物で100部に希釈する。次いで、こうして得られた希釈溶液を、クロムでなめした子牛皮革に 200g/㎡の量で噴霧することにより塗布し、室温で1時間乾燥した後、性能を試験する。得られた結果を、同様の未処理皮革と比較して次の表に示す。

- 50 -

特 徴	クロムでなめした子牛皮革	
	処 理 済	未 処 理
耐水性 (RW)	1 時間	5 秒未満
耐油性 (RO)	1 時間 30 分	5 秒未満
疎油性 (OR)	1	0
疎水性 (H)	1	0

実施例 8

a) 製 造:

n-ヘプタン 11.25部、酢酸エチル 11.3部、チオール $C_8F_{11}-C_2H_4-SH$ 2.3部、実施例 1 と同様のポリフッ素化モノマー混合物 5.6部を、実施例 1 と同一の反応器に充填する。

無水窒素蒸気によって反応器から空気を追い出して溶液を濃縮 (17℃) し、AIBN 0.1部、過酸化ラウロイル 0.1部およびブチルパービレート 0.05部を加え、次いで、n-ヘプタン

- 51 -

b) 適 用:

この溶液 (S1) 1.5部をn-ヘプタン/酢酸ブチル/インプロパノールの60/10/10混合物で100部に希釈する。次いで、その希釈溶液を、クロムでなめした子牛皮革に 200g/m²の量で噴霧することにより適用し、室温で 8時間乾燥した後、性能を試験する。得られた結果を、同様の未処理皮革と比較して次の表に示す。

特 徴	クロムでなめした子牛皮革	
	処 理 済	未 処 理
耐水性 (RW)	2 時間	5 秒未満
耐油性 (RO)	1 時間	5 秒未満
疎油性 (OR)	1	0
疎水性 (H)	1	0

- 53 -

13.15部、酢酸エチル 4.6部、チオール $C_8F_{11}-C_2H_4-SH$ 1.5部、実施例 1 と同様のポリフッ素化モノマー混合物 16.15部の溶液を 1時間 にわたって滴下する。

次いでこの混合物を濃縮温度で 6時間保持し、その間、30分毎に 0.45部のブチルパービレートを加え、150分毎に 0.45部の過酸化ラウロイルおよび 0.05部の AIBN を加える。6時間経過後、クロマトグラフィー分析 (VPC) により、チオールおよびモノマーの全てが消費していることがわかる。室温まで冷却後、本発明に係るモノマーの真白の溶液が得られる。120℃で 2時間乾燥することにより、不揮発性物質の割合を測定し、次いで、n-ヘプタンと酢酸エチルの 13/25混合物を加えてその割合を 10% に調整すると、フッ素の割合が 12.1% である透明溶液 (S2) が得られる。

- 52 -